

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Shinohara et al  
8/29/01  
Q65911  
1 of 1  
JC997 U.S. PTO  
09/940474  
08/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月30日

出願番号

Application Number:

特願2000-260556

出願人

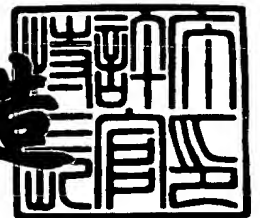
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 8月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3067897

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P151930  
 【提出日】 平成12年 8月30日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08G 69/00  
 C08J 9/28  
 H01M 2/16  
 H01M 10/36

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 篠原 泰雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 西田 裕紀

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
 【氏名】 高橋 勉

【特許出願人】

【識別番号】 000002093  
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 久保山 隆  
 【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池用セパレータおよび非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シャットダウン機能を有する多孔質層と耐熱樹脂からなる多孔質層とを含む非水電解液二次電池用セパレータであり、耐熱樹脂からなる多孔質層の表面であって、該シャットダウン機能を有する多孔質層の配置されていない側の表面に、電気化学的に安定な物質からなり、点状、線状、網目状、または多孔質フィルム状のスペーサーを有することを特徴とする非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

耐熱樹脂からなる多孔質層の表面であって、該シャットダウン機能を有する多孔質層の配置されていない側の表面に、電気化学的に安定な物質を含む塗布液を塗布して該表面の上にスペーサーを形成することにより製造されることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 3】

塗布液がサスペンションであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 4】

電気化学的に安定な物質が、ポリオレフィン、ポリオレフィン系共重合体、含フッ素高分子、ポリカーボネート、芳香族ポリエステルおよびポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれる有機高分子化合物、または電気化学的に安定な無機化合物を含む該有機高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非水電解液電池用セパレータを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 6】

非水電解液電池用セパレータのスペーサーを正極に隣接させてなることを特徴とする請求項 5 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池に使用されるセパレータおよびそれを含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などを含むポータブル情報機器の普及が著しい。マルチメディアとしてのこれらの機器は多機能であることが望まれるため、電源に用いられる二次電池には小型、軽量でありながら大容量であること、即ち高エネルギー密度であることが求められている。この点において、従来の鉛蓄電池やニッケルカドミウム蓄電池等の水溶液系二次電池は満足できるものではなく、より高いエネルギー密度を実現できるリチウム二次電池、特にコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムマンガンスピネル等のリチウムの複合酸化物を正極活物質とし、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材を負極活物質とするリチウム二次電池の研究開発がさかんに行われている。

【0003】

これらのリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池は、内在するエネルギーが大きいため、内部短絡・外部短絡により発熱したときに、より高い安全性が求められている。例えば、ポリオレフィン系の多孔質層からなるセパレータにおいては、発熱したときに約80℃～180℃でポリオレフィン層が無孔化して電気を流さない構造へと変化することで、安全性をより高めている（以下、発熱時に、ポリオレフィン層等の多孔質層が無孔化して電気を流さなくなることを、「シャットダウン機能を有する」ということがある）。しかし、発熱がさらに大きいときには、セパレータ自体が変形するという問題があった。

【0004】

このため、主としてポリオレフィンからなる多孔質体と耐熱多孔質体とを組み合わせセパレータとすることが検討されている。例えば、特開平9-1617

57号公報には、正極シートと負極シートのそれぞれをポリオレフィン系のセパレータで覆う構造に加えて、該セパレータの間に耐熱性多孔膜を配置することが記載されている。また、特開平11-144697号公報には、ポリオレフィン多孔質フィルムとポリイミド多孔質フィルムとからなるセパレータが記載されている。

【0005】

さらに、非水電解液二次電池用セパレータにおいては、過充電時には電池内部温度が上昇するだけでなく、高電圧が作用して耐熱層の電気化学的酸化が危惧される。特開平2000-149965号公報には、燃料電池において使用される全芳香族ポリアミドからなる多孔質支持体の耐酸化性を向上させるのに、金属酸化物で被覆することが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱樹脂からなる多孔質層を含み、シャットダウン機能を有しかつ耐電気化学的酸化性に優れた非水電解液二次電池用セパレータおよびそれを含む非水電解液二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を行なった結果、シャットダウン機能を有する多孔質層と耐熱樹脂からなる多孔質層とを含み、耐熱樹脂からなる多孔質層の表面であって、該シャットダウン機能を有する多孔質層の配置されていない側の表面に、電気化学的に安定な物質からなるスペーサーを有する非水電解液二次電池用セパレータを用いることにより上記問題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は〔1〕シャットダウン機能を有する多孔質層（以下、シャットダウン層ということがある）と耐熱樹脂からなる多孔質層（以下、耐熱多孔質層ということがある）とを含む非水電解液二次電池用セパレータであり、耐熱樹脂からなる多孔質層の表面であって、該シャットダウン機能を有する多孔質層

の配置されていない側の表面（以下、耐熱樹脂からなる多孔質層の外表面ということがある。）に、電気化学的に安定な物質からなり、点状、線状、網目状、または多孔質フィルム状のスペーサーを有する非水電解液二次電池用セパレータに係るものである。

また、本発明は、〔2〕上記〔1〕の非水電解液電池用セパレータを含む非水電解液二次電池に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、シャットダウン層と耐熱多孔質層とを含み、耐熱多孔質層の外表面に、電気化学的に安定な物質からなり、点状、線状、網目状、または多孔質フィルム状のスペーサーを有することを特徴とする。本発明のセパレータにおいては、シャットダウン層と耐熱多孔質層は、隣接していることが好ましい。

【0011】

本発明におけるシャットダウン層は、シャットダウン機能を有するものであれば、特に限定されないが、通常、熱可塑性樹脂からなる多孔質層である。

上記シャットダウン層の空隙の大きさ、または該空隙が球形に近似できるときはその球の直径（以下、孔径ということがある）は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。該空隙の平均の大きさまたは孔径が $3\mu\text{m}$ を超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。

上記シャットダウン層の空隙率は、 $30\sim 80$ 体積％が好ましく、さらに好ましくは $40\sim 70$ 体積％である。該空隙率が $30$ 体積％未満では電解液の保持量が少なくなる場合があり、 $80\%$ を超えるとシャットダウン層の強度が不十分となり、またシャットダウン機能が低下する場合がある。該シャットダウン層の厚みは、 $3\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ である。該厚みが $3\mu\text{m}$ 未満では、シャットダウン機能が不十分である場合があり、 $30\mu\text{m}$ を

超えると耐熱多孔質層も加えた非水電解質二次電池用セパレータの厚みとしては大きすぎて高電気容量化が達成できない場合がある。ただし、空隙の大きさについては、耐熱多孔質層とシャットダウン層のどちらかが、前述の条件を満たしていれば他方は $3\mu\text{m}$ を越えていてもよい。また、シャットダウン層は、 $80^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度で実質的に無孔性の層となるものであることが好ましい。

## 【0012】

シャットダウン層を形成する熱可塑性樹脂としては、 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ で軟化し多孔質の空隙が閉塞され、かつ電解液に溶解しない熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、ポリオレフィン、熱可塑性ポリウレタンなどが挙げられる。ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレンなどから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂がより好ましい。

## 【0013】

本発明における耐熱多孔質層の空隙の大きさ、空隙率、厚みは、シャットダウン層におけるそれらと同様のものである。該耐熱多孔質層の空隙の大きさ、または該空隙が球形に近似できるときはその球の直径（以下、孔径ということがある）は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。該空隙の平均の大きさまたは孔径が $3\mu\text{m}$ を超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。該耐熱多孔質層の空隙率は、 $30\sim 80$ 体積%が好ましく、さらに好ましくは $40\sim 70$ 体積%である。該空隙率が $30$ 体積%未満では電解液の保持量が少なく、 $80$ 体積%を超えると耐熱多孔質層の強度が不十分となる。該耐熱多孔質層の厚みは、 $3\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ である。該厚みが $3\mu\text{m}$ 未満では、耐熱多孔質層として安全性についての効果が不十分な場合があり、 $30\mu\text{m}$ を超えるとシャットダウン層も加えた非水電解質二次電池用セパレータの厚みとしては大きすぎて高電気容量化が達成しにくい場合がある。ただし、空隙の大きさについては、シャットダウン層と耐熱多孔質層のどちらかが、前述の条件を満たしていれば他方は $3\mu\text{m}$ を越えていてもよい。

## 【0014】



本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、耐熱多孔質層の外面に、電気化学的に安定な物質からなり、点状、線状、網目状、または多孔質フィルム状のスペーサーを有する。

電気容量、負荷特性（イオンの流れ易さ）の観点からスペーサーの厚みはできるだけ薄いことが好ましく、具体的には、スペーサーの厚みとしては $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。

ここにスペーサーの厚みとは、スペーサーを耐熱樹脂からなる多孔質層の外面に付与する前後のフィルム厚みの差である。なお、フィルムの厚みはJ I S K 7 1 3 0 に準じて測定する。

#### 【 0 0 1 5 】

スペーサーは点状、線状、網目状または多孔質フィルム状である。点状に付与する製法の例は後述されるが、厚みの薄いスペーサーが簡便に製造できるので点状であることが工業的に好ましい。

特に、有機微粒子からなるサスペンションを塗布して製造される場合には、該微粒子は耐熱多孔質層の表面に少なくとも一層配列した状態となる。仮に微粒子の直径が $1\mu\text{m}$ で一層配列すれば、スペーサーの厚みとしては $1\mu\text{m}$ となる。この場合には、微粒子は必ずしも耐熱多孔質層の表面を完全に覆う必要はなく、該微粒子は密に隣接している必要もない。

#### 【 0 0 1 6 】

線状、網目状または多孔質フィルム状に付与する場合にも、スペーサーは、必ずしも耐熱多孔質層の表面を完全に覆う必要はない。

また、電池としての負荷特性に影響を与えない観点から、線状、網目状または多孔質フィルム状のスペーサーの開口度は大きい方が好ましい。

#### 【 0 0 1 7 】

耐熱多孔質層の外面上に、線状、網目状または多孔質フィルム状のスペーサーを付与する方法としては、耐熱多孔質層の外面上に、不織布、織布、多孔質フィルムを積層する方法；耐熱多孔質層の外面上に、直接メルトブローなどの製法で不織布を形成する方法；耐熱多孔質層の外面上に、多孔質フィルム状となりうるポリマー溶液を塗布する製法などがあげられる。

## 【 0 0 1 8 】

また上記シャットダウン層または耐熱多孔質層の空隙率は、耐熱多孔質層を一辺の長さ 1 0 c m の正方形に切り取り、重量 (W g) と厚み (D c m) を測定し、サンプル中の材質の重量を計算で割りだし、それぞれの材質の重量 (W i) を真比重で割り、それぞれの材質の体積を求め、次式より空隙率 (体積%) を求める。

## 【 数 1 】

空隙率 (%) =  $100 - \{ (W1 / \text{真比重}1) + (W2 / \text{真比重}2) + \dots + (Wn / \text{真比重}n) \} / (100 \times D)$

## 【 0 0 1 9 】

本発明におけるスペーサーに用いる電気化学的に安定な物質としては、多孔質フィルムに成形して、リチウムイオン電池用のセパレータとして 4. 2 ~ 4. 5 V の電圧で長時間保持した時に、変質しないものがあげられる。

中でも、ポリオレフィン、ポリオレフィン系共重合体、含フッ素高分子、ポリカーボネート、芳香族ポリエステルおよびポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれる有機高分子化合物、または電気化学的に安定な無機化合物を含む該有機高分子化合物を挙げることができる。電気化学的に安定な無機化合物を含む該有機高分子化合物であることが、特に有機物では耐えることのできない電圧にも耐え得る無機化合物を使用できるので好ましい。スペーサーに含有される無機化合物としては、高次の金属酸化物で耐電気化学的酸化性を有し、電解液に不活性な物であればよい。具体例としては、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、シリカなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 0 】

耐熱多孔質層を形成する耐熱樹脂としては、J I S K 7 2 0 7 準拠の 1 8 . 6 k g / c m<sup>2</sup> 荷重時の測定における荷重たわみ温度が 1 0 0 °C 以上の樹脂から選ばれた少なくとも 1 種の耐熱樹脂が好ましい。さらに過酷な使用による高温下でもより安全であるために、本発明における耐熱樹脂は、該荷重たわみ温度が 2 0 0 °C 以上の樹脂から選ばれた少なくとも 1 種の耐熱樹脂であることがより好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

該荷重たわみ温度が100℃以上の樹脂としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。該荷重たわみ温度が200℃以上の樹脂としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。さらに、該耐熱樹脂として、ポリイミド、ポリアミドイミドおよびアラミドからなる群から選ぶことが特に好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

また、本発明における耐熱樹脂としては、限界酸素指数が20以上であることが好ましい。限界酸素指数はガラス管中に入れられた試験片が燃え続けることのできる最低限の酸素濃度である。耐熱多孔質層としては耐熱性以外に、高温時に正極材料より発生する酸素を配慮すると難燃であることが好ましいからである。このような樹脂の具体例として、前述の耐熱樹脂が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータのなかで、耐熱多孔質層の外面に、電気化学的に安定な物質を含む塗布液を塗布して該外面の上にスペーサーを形成することにより製造されるものが、簡便にスペーサーを形成できるので工業的な観点から好ましい。特に、点状のスペーサーを耐熱多孔質層の外面に付与するには、該塗布液がサスペンションであるものが、スペーサーの厚みを薄くできるので好ましい。ここにサスペンションとしては、例えば有機高分子の微粒子からなるサスペンションが挙げられ、該微粒子の粒径としては3 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。粒径が3 $\mu\text{m}$ を超えると、スペーサーの厚みが3 $\mu\text{m}$ を超えるので、電池の電気容量や負荷特性の低下をまねく場合がある。

## 【 0 0 2 4 】

本発明において、耐熱多孔質層、シャットダウン層、スペーサーのいずれも、無機化合物を含有していてもよい。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータにおいて、各層は、単なる重ね合わせでもよいが、取扱い性の点から、接合されていることが好ましい。各層の接合、例えば、シャットダウン層と耐熱多孔質層、耐熱多孔質層とスペーサーとの接合の方法としては、接着剤による方法、熱融着による方法などが挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

さらに、耐熱多孔質層の外面に、電気化学的に安定な物質を含む塗布液を塗布して、該外面の上に点状、線状、網目状、または多孔質フィルム状からなるスペーサーを形成する方法が好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

以下、本発明のセパレータについて、耐熱多孔質層の外面に、電気化学的に安定な物質を含む塗布液を塗布してスペーサーを形成する製造方法の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 8 】

例えば、下記（a）～（c）の工程を含む方法により、耐熱多孔質層の外面に、スペーサーを形成することができる。

（a）電気化学的に安定な物質からなるサスペンション液を調製する。無機化合物を使用する時は、微粉状の無機化合物からなるスラリー液を調製してサスペンション液と混合する。

（b）該サスペンション液を耐熱多孔質面に塗布して塗布層を作成する。

（c）該塗布層を乾燥する。

## 【 0 0 2 9 】

また、シャットダウン層と耐熱多孔質層との好ましい積層方法としては、耐熱多孔質層またはシャットダウン層のいずれかを形成する多孔質フィルム等の多孔質層を基体として、他方を溶液状態で該基体に塗布して該基体上に溶液層を形成し、これから脱溶媒処理をして積層する製法である。

以下、シャットダウン層上に耐熱樹脂溶液を塗布して該耐熱多孔質層を形成する方法を用いた製造方法の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 0 】

例えば、下記（a）～（e）の工程を含む方法により、シャットダウン層上に耐熱多孔質層を形成することができる。

（a）耐熱樹脂と有機溶媒からなる溶液を調製する。無機微粉末を使用する時は、耐熱樹脂 1 0 0 重量部に対し無機微粉末を 1 ～ 2 0 0 重量部分散した、スラリー溶液を調製する。

（b）該溶液またはスラリー溶液をシャットダウン層に塗布して塗布膜を作成する。

（c）該塗布膜中で該耐熱樹脂を析出する。

（d）該塗布膜から有機溶媒を除去する。

（e）該塗布膜を乾燥する。

#### 【 0 0 3 1 】

ここに、有機溶媒としては、通常、極性有機溶媒を用いる。極性有機溶媒としては、例えば、N，N' - ジメチルホルムアミド、N，N' - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン又はテトラメチル尿素などが挙げられる。

#### 【 0 0 3 2 】

本発明の非水電解液二次電池は、上述の本発明の非水電解液二次電池用セパレータを含むことを特徴とする。

本発明の非水電解液二次電池において、本発明のセパレータを、スペーサを正極に隣接させてなるものは、該スペーサに隣接する耐熱多孔質層が電気化学的に酸化されにくいので好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

以下に、該非水電解液二次電池のセパレータ以外の構成要素について説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 4 】

本発明の非水電解液二次電池で用いる非水電解質溶液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液を用いることができる。リチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 $\text{LiAlCl}_4$ などのうち 1 種また

は2種以上の混合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

## 【0035】

本発明の非水電解質溶液で用いる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入したものを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。

## 【0036】

これらの中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。

本発明における正極シートは、正極活物質、導電材および結着剤を含む合剤を集電体上に担持したものを用いる。具体的には、該正極活物質として、リチウム

イオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含み、導電材として炭素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂などを含むものを用いることができる。該リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。中でも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウムなどの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。

## 【0037】

該リチウム複合酸化物は、種々の添加元素を含んでもよく、特にTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、前記の少なくとも1種の金属が0.1～20モル%であるように該金属を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル性が向上するので好ましい。

## 【0038】

該結着剤としての熱可塑性樹脂としては、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

## 【0039】

該導電剤としての炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いるといった複合導電材系を選択してもよい。

## 【0040】

本発明における負極シートとしては、例えばリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金などを用いることができる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンプラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。炭素質材料として、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いため正極と組み合わせた場合大きなエネルギー密度が得られるという点で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料が好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の非水電解液二次電池で用いる負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、特にリチウム二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。該負極集電体に負極活物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして圧着する方法が挙げられる。

## 【 0 0 4 2 】

なお、本発明の非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、ペーパー型、コイン型、円筒型、角形などのいずれであってもよい。

## 【 0 0 4 3 】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

## (1) 固有粘度

本発明において固有粘度とは、次の測定方法によるものと定義する。96～98%硫酸100mlにパラアラミド重合体0.5gを溶解した溶液および96～98%硫酸について、それぞれ毛細管粘度計により30℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。

$$\text{固有粘度} = \ln(T/T_0) / C \quad [\text{単位: dl/g}]$$



ここで $T$ および $T_0$ は、それぞれパラアラミド硫酸溶液および硫酸の流動時間であり、 $C$ は、パラアラミド硫酸溶液中のパラアラミド濃度 ( $\text{dl/g}$ ) を示す。

## 【0044】

## (2) 透気度

透気度はJIS-P8117に準じて測定した。

## (3) フィルム厚み

フィルム厚みはJISK7130に準じて測定した。

## 【0045】

## 実施例 1

## 1. 耐熱多孔質層の塗布とセパレータの作製

## (1) パラアラミド溶液の合成

攪拌翼、温度計、窒素流入管及び粉体添加口を有する5リットル(1)のセパブルフラスコを使用してポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(以下、PPTAと略す)の合成を行った。フラスコを十分乾燥し、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)4200gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム272.65gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、パラフェニレンジアミン(以下、PPDと略す)132.91gと添加し完全に溶解させた。この溶液を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ に保ったまま、テレフタル酸ジクロライド(以下、TPCと略す)243.32gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ に保ったまま1時間熟成し、気泡を抜くため減圧下30分攪拌した。得られた重合液は光学的異方性を示した。一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.97dl/gであった。

次に、この重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパブルフラスコに秤取し、NMP溶液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.0重量%のPPTA溶液を調製し、これをA液とした。

## 【0046】

## (2) パラアラミド溶液の塗布とセパレータの作製

シャットダウン層としては、PE（ポリエチレン）製多孔質膜（膜厚  $25\ \mu\text{m}$ 、透気度  $700\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 、平均細孔半径（水銀圧入法） $0.04\ \mu\text{m}$ ）を用いた。

テスター産業株式会社製バーコーター（間隙  $200\ \mu\text{m}$ ）により、ガラス板上に置いた上記 PE 製多孔質膜の上に耐熱樹脂溶液である A 液の膜状物を作製し、実験室内のドラフト内に約 20 分間保持したところ、PPTA が析出し、白濁した膜状物が得られた。該膜状物をイオン交換水に浸漬した。5 分後に膜状物をガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら十分に水洗した後、水中より湿潤した膜状物を取り出し、遊離水をふき取った。この膜状物をナイロン布に挟み、さらにアラミド製フェルトに挟んだ。膜状物をナイロン布とアラミド製フェルトに挟んだ状態で、アルミ板を乗せ、その上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オーブンに入れ  $60^\circ\text{C}$  で減圧しながら膜状物を乾燥して PE 製多孔質膜とアラミド多孔質層とからなる複合フィルムを得た。

【0047】

## 2. シャットダウン機能の評価

作製した複合フィルムを  $40\ \text{mm}$  角に切り取り、 $\phi 18\ \text{mm}$  と  $90\ \text{mm}$  角の SUS 製電極の間にはさみ、30% エチレンカーボネート、35% エチルメチルカーボネート、35% ジメチルカーボネートの混合溶媒に  $1\ \text{ML}$   $\text{iPF}_6$  を溶解した電解液を添加して、試験電池を作製した。この電極間に  $1\ \text{kHz}$  で 1 ボルトの電圧をかけて、試験電池の電気抵抗を測定した。この平板電池を電気オーブン内に置き、電気抵抗を測定しながら、 $25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  まで  $2^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温した。この過程で電気抵抗が増大する温度をシャットダウン作動温度とした。

$25^\circ\text{C}$  での電気抵抗は  $20\ \Omega$  であった。電池を昇温していくと、 $140^\circ\text{C}$  付近で急激に電気抵抗値が上昇し  $10\ \text{k}\Omega$  を示した。本サンプルでシャットダウン機能が作動することが確認された。

## 3. スペーサーの塗布と平板電池での耐電気化学的酸化性の評価

## (1) スペーサーの塗布

実施例 1 の項 1 で作成した複合フィルムをガラス板の上に置きテスター産業株式会社製バーコーター（間隙  $10\ \mu\text{m}$ ）によりポリプロピレンのサスペンション〔三井化学（株）社製品 ケミパール WP 100（粒径  $1\ \mu\text{m}$ （コールター・カウンター法で測定）の低分子量ポリオレフィンのサスペンション）にイオン交換水を加えて固形分 20% に調整〕をアラミド多孔質層側の表面に塗工した後そのまま自然乾燥した。

## （2）耐電気化学的酸化性の評価

ポリビニリデンフロライド 3 重量部を NMP に溶解し、導電材としての人造黒鉛粉末 9 重量部とアセチレンブラック 1 重量部と正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末 87 重量部を分散混練し、正極合剤ペーストとした。該ペーストを集電体である厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の Al 箔に塗布し、乾燥、ロールプレスを行い正極シート状電極を得た。

該正極シートと、負極としての金属リチウムとを、実施例 1 の 3.（1）項で作製したスペーサーが塗布されたセパレータを介して該スペーサーが該正極シートと隣接するように積層し、30% エチレンカーボネート、35% エチルメチルカーボネート、35% ジメチルカーボネートの混合溶媒に  $1\text{MLiPF}_6$  を溶解した電解液を添加し、平板電池を作製した。

こうして得られた平板電池を、4.5V の状態を 1 日間保持する条件にて、定電流定電圧充電を実施した。充電後の電池を解体しセパレータを取り出して観察した結果、充電試験前からの変化は認められなかった。

【0048】

## 比較例 1

実施例 1 の項 1 で作成した PE 製多孔質フィルムにパラアラミド溶液を塗布して作成した複合フィルムについて、実施例 1 の 3.（1）項と同様の方法にて耐電気化学的酸化性を評価した。4.5V 充電後の電池を解体しセパレータを取り出して観察した結果、充電試験前と比較して、変色が認められた。

【0049】

## 【発明の効果】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、耐熱樹脂からなる多孔質層を含

み、シャットダウン機能を有しかつ耐電気化学的酸化性に優れている。また、塗布法によりスペーサーを形成して製造される本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、スペーサの形成が容易なので工業的価値が大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐熱樹脂からなる多孔質層を含み、シャットダウン機能を有しかつ耐電気化学的酸化性に優れた非水電解液二次電池用セパレータおよびそれを含む非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】〔1〕シャットダウン機能を有する多孔質層と耐熱樹脂からなる多孔質層とを含む非水電解液二次電池用セパレータであり、耐熱樹脂からなる多孔質層の表面であって、該シャットダウン機能を有する多孔質層の配置されていない側の表面に、電気化学的に安定な物質からなり、点状、線状、網目状、または多孔質フィルム状のスペーサーを有する非水電解液二次電池用セパレータ。

〔2〕上記〔1〕の非水電解液電池用セパレータを含む非水電解液二次電池。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社